

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 11199864  
PUBLICATION DATE : 27-07-99

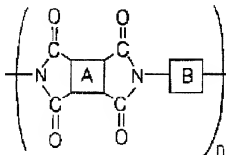
APPLICATION DATE : 12-10-98  
APPLICATION NUMBER : 10289891

APPLICANT : KOTO GIJUTSU KENKYUIN KENKYU  
KUMIAI;

INVENTOR : SAI TOKEN;

INT.CL. : C09K 11/06 H05B 33/10 H05B 33/14  
H05B 33/22

TITLE : PRODUCTION OF  
ELECTROLUMINESCENCE DEVICE



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing an electroluminescence device improved in surface roughness and interfacial contact, and having high apparent density and thermal stability.

SOLUTION: This electroluminescence device comprises a transparent substrate, a transparent electrode, a metallic electrode, and an organic intermediate layer situated between the above two electrodes which is composed of an organic luminescent layer, selective electron hole transport layer and selective electron transport layer, and contains an electronically active substance dispersed in a polyimide matrix of the formula (A is derived from a dianhydride; B is derived from a diamine; (n) is an integer of  $\geq 2$ ). The method for producing this device comprises a 1st process for providing the organic intermediate layer through the formation of a polyimide precursor layer containing the electronic active substance by vacuum vapor deposition of a dianhydride, diamine and the electronic active substance, and a 2nd process for the thermal imidation of the polyimide precursor layer.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

特開平11-199864

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月27日

(51) Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	F I
C 0 9 K 11/06	6 5 0	C 0 9 K 11/06
H 0 5 B 33/10		H 0 5 B 33/10
33/14		33/14
33/22		33/22
		A
		B
		D
審査請求 有 請求項の数15 ○L (全 20 頁)		
(21) 出願番号	特願平10-289891	(71) 出願人 59807/897
(22) 出願日	平成10年(1998)10月12日	社団法人高等技術研究院研究組合 大韓民国、ソウル特別市中央区南大門路5街 526番地
(31) 優先権主張番号	1 9 9 7 - 5 2 0 9 7	(72) 発明者 李 宰 ▲ぎょんぐ▼
(32) 優先日	1997年10月10日	大韓民国、京畿道483-050城南市盆唐区寺 ▲ひゅん▼洞308番地大宇アパート610棟 203号
(33) 優先権主張国	韓国 (K R)	(73) 発明者 金 澤 圭
(31) 優先権主張番号	1 9 9 7 - 5 2 0 9 9	大韓民国、釜山広域市617-012沙上区周礼 2洞10-21番地バンドボラメマドタウン 102棟902号
(32) 優先日	1997年10月10日	(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦 (外4名)
(33) 優先権主張国	韓国 (K R)	最終頁に続く
(31) 優先権主張番号	1 9 9 7 - 5 2 3 3 7	
(32) 優先日	1997年10月13日	
(33) 優先権主張国	韓国 (K R)	

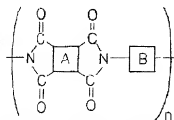
## (54) 【発明の名称】 電気発光素子の製造方法

## (57) 【要約】

【課題】表面粗度が改善され、見かけ密度および熱安定性が高く、界面接触が改善された電気発光素子を製造することを課題とする。

【解決手段】透明基板、透明電極、金属電極、及び二つの電極の間に位置し、有機発光層、選択的正孔輸送層及び選択的電子輸送層からなり、下記化1のポリイミドマトリックスに分散された電子的活性物質を含有する有機中間層を含む電気発光素子の製造方法において、有機中間層を、二無水物、ジアミン及び電子的活性物質の蒸気を蒸着して電子的活性物質を含有するポリイミド前駆体層を形成する第1の工程と、ポリイミド前駆体層を熱イミド化する第2の工程とを具備することを特徴とする電気発光素子の製造方法。

## 【化1】



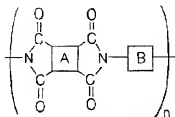
但し、前記化1で、Aは二無水物から誘導され、Bはジアミンから誘導され、nは2以上の整数である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明基板、透明電極、金属電極、および前記二つの電極の間に位置し、有機発光層、選択的正孔輸送層および選択的电子輸送層からなり、下記一般式である化1のポリイミドマトリックスに分散された電子的活性物質を含有する有機中間層を含む電気発光素子の製造方法において、

前記有機中間層を、二無水物、ジアミンおよび電子的活性物質の蒸気を蒸着して電子的活性物質を含有するポリイミド前駆体層を形成する第1の工程と、前記ポリイミド前駆体層を熱イミド化する第2の工程とを具備することを特徴とする電気発光素子の製造方法。

【化1】



但し、前記化1で、Aは二無水物から誘導され、Bはジアミンから誘導され、nは2以上の整数である。

【請求項2】 前記第1の工程において、電子的活性物質、二無水物およびジアミンの蒸気を1:2:2ないし2:1:1のモル比で0.01ないし0.02nm/secの蒸着速度の下で蒸着することを特徴とする請求項1に記載の電気発光素子の製造方法。

【請求項3】 前記第2の工程において、前記熱イミド化を150ないし300℃の温度で1ないし10時間の間行うことを特徴とする請求項1に記載の電気発光素子の製造方法。

【請求項4】 前記二無水物が、ピロメリット二無水物、3,4,3',4'-ビフェニルテトラカルボン二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン二無水物、4,4'-(ヘキサフルオロプロピリデン)ジ無水フタル酸、4,4'-(ジメチルシリコン)ジ無水フタル酸、4,4'-オキシジ無水フタル酸、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン二無水物、1,1'-ビス(3,4-ジカルボキシルフェニル)二無水物、1-フェニル-2,2-トリフルオロエタン、9,9'-ビス(トリフルオロメチル)-2,3,6,7-クサンテンテトラカルボン二無水物、テルフェニルテトラカルボン二無水物、1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン二無水物、ナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン二無水物、3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン二無水物、4-(2,5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル)テトラリン-1,2-ジカルボン二無水物、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフル)3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸

無水物、ビシクロ[2,2,2]オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン二無水物、2,2'-ジ-7-ヒドロキシルビフェニル-ビス(無水フタル酸エーテル)、2,5'-ジ-7-ヒドロキシルビフェニル-ビス(無水フタル酸エーテル)、ビスフェノールA-ビス(無水フタル酸エーテル)からなる群から選ばれることを特徴とする請求項1に記載の電気発光素子の製造方法。

【請求項5】 前記ジアミンが、4,4'-オキシジフェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,4-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、2-ビス(4-アミノフェニル)フロロバ、2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1,1'-ビス(4-アミノフェニル)-1-フェニル-2,2-トリフルオロエタン、ベンジジン、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン、1,3-ビス(3-アミノフェニル)ベンゼン、3,5-ジアミノトルエン、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-フェニレンジアミン、3,4'-フェニレンジアミン、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルメタン、2,5-ジメチル-p-フェニレンジアミン、2,3,5,6-テトラメチル-p-フェニレンジアミン、ジアミノトルエン、ジアミノトルエン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノビフェニル、4,4'-ジアミノビベンジル、3,3'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノスルフィド、α,α'-ビス(4-アミノフェニル)-1,4-ジイソプロピルベンゼン、2,2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]フロロバ、1,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、2,2'-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、1,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、2,6-ジアミノトルエン、メチレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ビス(アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4,4'-ビス(2-クロロアニリン)メタン、4,4'-ビス(アミノシクロヘキシル)メタン、2,2'-ビス(3-アミノ-4-メチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、3,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノビベンジル、4,4'-ビス(アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1,3'-ビス(m-アミノフェノキシ)ベンゼン、4,4'-メチレンビス-ο-トリレンジン、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジアミノオクタフルオロジフェニル、4,

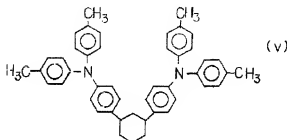
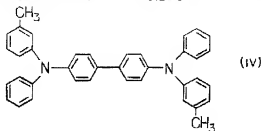
4'-ビス(アミノフェニル)セレン化物、9, 10-ビス(3-アミノフェニルチオ)アントラセン、9, 10-ビス(4-アミノフェニルチオ)アントラセン、9, 10-ビス(3-アミノアニリノ)アントラセン、9, 10-ビス(4-アミノアニリノ)アントラセン、アクリジンイエロー-G、アクリフラビン、3, 6-ジアミノアクリジン、6, 9-ジアミノ-2-エトキシアクリジン、塩基性フクシン、メチル化塩基性フクシン、2, 4-ジアミノ-6-フェニル-1, 3, 5-トリアジン、9, 10-ジアミノフェナントレン、3, 8-ジアミノ-6-フェニルフェナントリジン、臭化ジミジウム、臭化エチジウム、ヨウ化プロビジウム、チオニン、3, 7-ジアミノ-5-フェニルフェナジウムクロリド、3, 3'-ジメチルナフチジンからなる群から選ばれることを特徴とする請求項1に記載の電気発光素子の製造方法。

【請求項6】 前記電子の活性物質が、4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(4-ジメチルアミノステリル)-4H-ピラン、トリス(8-ヒドロキノリノラト)アルミニウム、1, 4-ビス(2-メチルステリル)ベンゼン(ビス-MSB)、1, 4-ジステリルベンゼン、アントラセン、テトラセン、ペンタセン、コロネン、ペリレン、ピレン、ビス(8-キノリノラト)亜鉛(II)、9, 10-ジフェニルアントラセン、ト

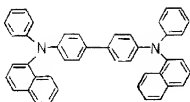
リス(4, 4, 4-トリフルオロ-1-(2-チエニル)-1, 3-ブタンジオノ)-1, 10-フェナントロリンユウロビウム(III)、トリス(2, 4-ペンタジオノ)-1, 10-フェナントロリンテルビウム(III)、トリス(4, 4, 4-トリフルオロ-1-(2-チエニル)-1, 3-ブタンジオノ)-1, 10-フェナントロリンジスプロシウム(III)およびこれらの混合物からなる群から選ばれる有機発光物質であることを特徴とする請求項1に記載の電気発光素子の製造方法。

【請求項7】 前記電子の活性物質が、下記化2の一般式(IV)のN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-1, 1'-ジフェニル-4, 4'-ジアミン、下記化2の一般式(V)のジアミン、下記化3の一般式(VI)の $\alpha$ -NPD、下記化3の一般式(VII)のヒドラゾン、下記化3の一般式(VIII)のC<sub>2</sub>-TPD、下記化3の一般式(IX)のTMDPAB、下記化4の一般式(X)の4, 4', 4"-トリス(3-メチルフェニル-フェニルアミノ)トリフェニルアミン、下記化4の一般式(XI)および下記化4の一般式(XII)の化合物ならびにこれらの混合物からなる群から選ばれる正孔輸送物質であることを特徴とする請求項1に記載の電気発光素子の製造方法。

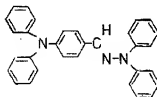
【化2】



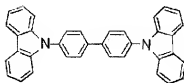
【化3】



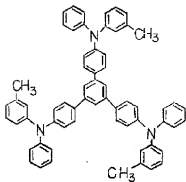
(vi)



(vii)

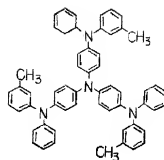


(viii)

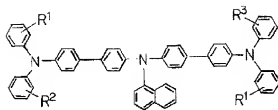


(ix)

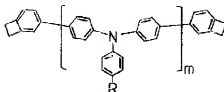
【化4】



(x)



(xi)



(xii)

但し、前記化4で、R、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> および R<sup>3</sup> は各々独立的にアルキルまたは芳香族置換体であり、mは1以上の整数である

【請求項8】 前記有機発光層の厚さが、20ないし30nmの範囲であり、正孔輸送層の厚さが16ないし40nm範囲であることを特徴とする請求項1に記載の電気発光素子の製造方法

【請求項9】 前記金属電極上に二無水物とジアミンを真空状態で蒸着重合してポリイミド前駆体層を形成し、前記ポリイミド前駆体層を熱イミド化してポリイミド保護膜を形成して素子を密閉する段階をさらに含む請求項1に記載の電気発光素子の製造方法。

【請求項10】 1)第1二無水物と第1ジアミンを真空蒸着重合して第1ポリイミド前駆体層を形成し、2)第1ポリイミド層を熱イミド化して第1ポリイミド層を形成し、3)第2二無水物と第2ジアミンを真空蒸着重合して第2ポリイミド前駆体層を形成し、4)前記第2ポリイミド前駆体層を熱イミド化する段階を繰返して、第1ポリイミド高分子膜と屈折率がより小さい第2ポリイミド高分子膜が交互に形成された構造の分布されたブラッグ反射機を前記透明基板と透明電極との間に形成する段階をさらに含むことを特徴とする請求項1に記載の電気発光

素子の製造方法。

【請求項11】 前記正孔輸送層のポリイミドマトリックスが、1.10eVないし1.90eVの電子親和度を有する二無水物とジアミンから形成されることを特徴とする請求項1に記載の電気発光素子の製造方法。

【請求項12】 前記電子輸送層のポリイミドマトリックスが、6.80ないし7.70eVのイオン化ポテンシャルを有するジアミン化合物と二無水物から形成されることを特徴とする請求項1に記載の電気発光素子の製造方法。

【請求項13】 前記正孔輸送層が、正孔伝達物質、二無水物およびジアミンの蒸気を1:2:2ないし2:1:1のモル比で0.01ないし0.02nm/secの蒸着速度の下で真空蒸着重合させて形成されることを特徴とする請求項1に記載の電気発光素子の製造方法。

【請求項14】 前記有機発光層が、有機発光物質、二無水物およびジアミンの蒸気を1:2:2ないし2:1:1のモル比で0.01ないし0.02nm/secの蒸着速度の下で真空蒸着重合させて形成されることを特徴とする請求項1に記載の電気発光素子の製造方法。

【請求項15】 前記電子輸送層が、電子輸送物質、二無水物及びジアミンの蒸気を1:2:2ないし2:1:1のモル比で0.01ないし0.02nm/secの蒸着速度の下で真空蒸着重合させて形成されることを特徴とする請求項1に記載の電気発光素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電気発光素子の製造方法に関する。さらに詳細には、真空蒸着法を用いて熱安定性が改善され、表面が均一な高密度のポリイミド薄膜を含有する電気発光素子と製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、電気発光素子は、透明電極、金属電極、および前記二つの電極の間に位置する有機発光層を含む有機層からなる積層構造を有し交流または直流で駆動される。直流駆動の場合は、透明電極が陽極、金属電極が陰極に作用する。電気発光効率を高めるために、有機層は正孔輸送層および電子輸送層を多層構造の形でさらに含む得る。

【0003】例えば、直流駆動の場合、別途の正孔輸送層が陽極と有機発光層の間に密着されて位置し得る。また、選択的な電子輸送層を陰極層と有機発光層の間に挿入し得る。従って、用いられる有機物質によって電気発光素子の有機層は単層、2層または3層であり得、各々の層は種々の組合せの有機発光物質、正孔輸送物質および電子伝達物質などの電子的活性物質を含有する。陽極としては、インジウム・スズ酸化物-ガラス層が主に用いられ、陰極としてはマグネシウム、アルミニウム、インジウムまたは銀-マグネシウムの金属層が用いられる。

【0004】しかし、電子的活性物質を通常の真空蒸着法に従って製造した有機層、例えば正孔輸送層は、素子を駆動する際に発生する振動、結晶化および拡散移動などによって変形または破壊され易く、素子の寿命が短いという問題があった。

【0005】このような問題を解決するため、有機溶媒を用いるスピンコートのような湿式工程を通じて活性物質が高分子マトリックスに分散された有機層を製造する方法が提示された。しかし、このような方法で製造された有機層は表面粗度が高く、低い見かけ密度、有機物質による汚染などの問題を有する。また、この方法によって多層の有機中間層を形成する場合、層間の接着力が十分でないため、界面接触が強くなり、素子の寿命が短いという問題があり、さらに、層厚さが比較的に厚いため素子のターンオン(turn on)電圧が高くなる。

【0006】従って、表面粗度が改善され、見かけ密度および熱安定性が高く、界面接触が改善された電気発光素子の製造方法の開発が要求される。

【0007】

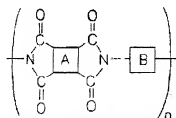
【発明が解決しようとする課題】本発明はこうした事情を考慮してなされたもので、表面粗度が改善され、見かけ密度および熱安定性が高く、界面接触が改善された電気発光素子の製造方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、透明基板、透明電極、金属電極、および前記二つの電極の間に位置し、有機発光層、選択的正孔輸送層および選択的電子輸送層からなり、下記一般式である化5のポリイミドマトリックス(polyimide matrix)に分散された電子的活性物質を含有する有機中間層を含む電気発光素子の製造方法において、前記有機中間層、二無水物、ジアミンおよび電子的活性物質の蒸気を蒸着して電子的活性物質を含有するポリイミド前駆体層を形成する第1の工程と、前記ポリイミド前駆体層を熱イミジ化(thermal imidization)する第2の工程とを具備することを特徴とする電気発光素子の製造方法である。

【0009】

【化5】



但し、前記化5で、Aは二無水物から誘導され、Bはジアミンから誘導され、nは2以上の整数である

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明をさらに詳細に説明

する。

【0011】本発明の一態様による電気発光素子は、ガラスのような透明基板上にコーティングされたインジウムスズ酸化物(indium tin oxide:以下、ITOという)層を予め決定されたパターンに従って通常の方法でエッチングして製造した陽極と、アルミニウム、マグネシウム、カルシウム、銀またはその他金属または合金で製造した金属電極層と、前記透明電極層および金属電極層の間に密着して位置する有機発光層を含む有機中間層とからなる。本発明の電気発光素子は交流または直流をもって作動され得る。直流作動の場合、透明電極は陽極となり、金属電極は陰極として作用する。

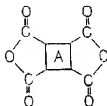
【0012】前記有機中間層は透明電極層および有機発光層の間に挟まれた正孔輸送層をさらに含む得る。また、有機中間層は金属電極層および有機発光層の間に挿入された電子輸送層をさらに含む得る。

【0013】従って、有機中間層は、有機発光物質、正孔輸送物質および電子輸送物質をどのような組合せで用いるかによって単層または多層構造の形態で製造し得る。例えば、有機中間層は、正孔輸送、有機発光および電子輸送層、または正孔輸送層および有機発光、電子輸送層からなる二層形態であり得る。また、有機中間層は正孔輸送層、有機発光層および電子輸送層からなる三層形態でもあり得る。

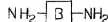
【0014】本発明の実施において、一つ以上の有機中間層に前記化5のポリイミドが用いられる。本発明に使用され得る例示的なポリイミドは、下記化6に示す一般式の二無水物および下記化7に示す一般式のジアミンを真空蒸着重合して得ることができる。

【0015】

【化6】



【化7】



ここで、AおよびBは前記定義した通りである。

【0016】化6の二無水物の例としては、ピロメリ酸二無水物、3,4,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、4,4'-(ヘキサフルオロプロピリデン)ジ無水フタル酸、4,4'-(ジメチルシリコン)ジ無水フタル酸、4,4'-オキシジ無水フタル酸、3,3',4,4'-ジフェニルスホンテトラカルボン酸二無水物、1,1'-ビス(3,4-ジカルボキシルフェニル二無水物)-1-フェニル-2,2,2-トリフルオロエタン、9,9'-ビス(トリフルオロメチル)-2,3,6,7-クサンテンテトラカルボン酸二無水物、テラフェニルテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、ナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物、3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、4-(2,5-ジオキサテトラヒドロフラン-3-イル)テトラリン-1,2-ジカルボン酸無水物、5-(2,5-ジオキサテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物、ビシクロ[2,2,2]オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物、2,2'-ジ-ジ-ヒオプチルビフェニル-ビス(無水フタル酸エーテル)、2,5'-ジ-ヒオプチルフェニルビス(無水フタル酸エーテル)、ビスフェノールA-ビス(無水フタル酸エーテル)などが挙げられる。前記二無水物から誘導された前記化5のポリイミドのAの構造は、下記の化8に示す通りである。

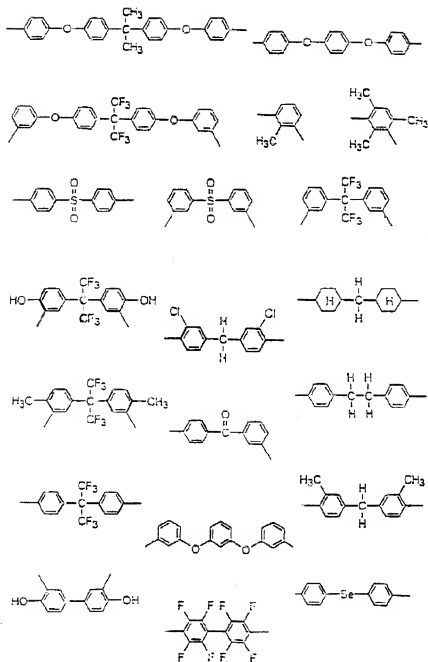
【0017】

【化8】

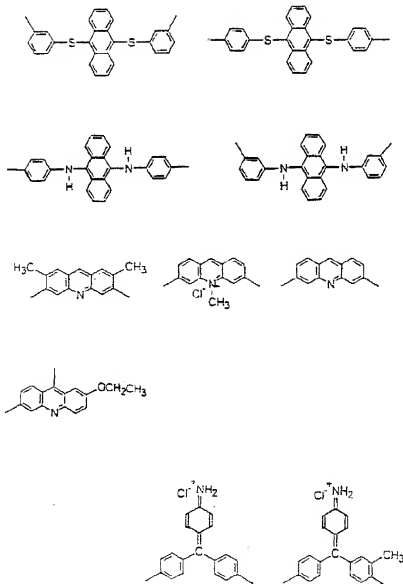




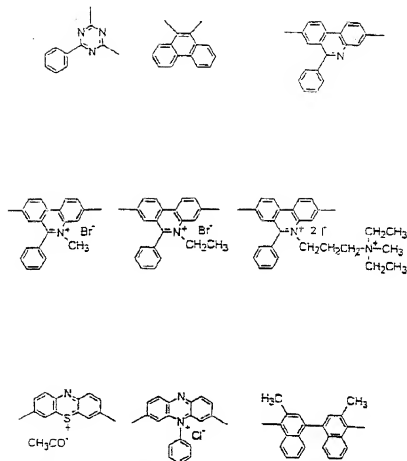




【化11】



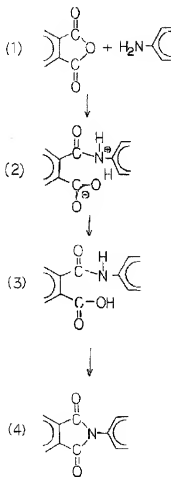
【化12】



本発明においては、二無水物とジアミンを活性物質とともに基材または他の有機層上に真空蒸着してポリアミク酸 (poly(amic acid)) のようなポリイミド前駆体を形成し、前記ポリイミド前駆体を熱処理して活性物質がポリイミドに分散された形態のポリイミド層を形成することによって有機中間層を製造する。例として、二無水物としてPMDAを用い、ジアミンとしてODAを用いる反応を下記化13の(1)～(4)に示す。

【0019】

【化13】



化13において、PMDAの二無水物残基とODAのアミノ残基とが反応してカルボン酸中間体を経てポリアミク酸が形成し、次いで、熱処理によってポリアミク酸がポリイミドに転換する。このような蒸着重合法によって

生成されたポリイミドフィルムは通常の湿式方法によるものより高い密度を有する。

【0020】電子的活性物質は正孔輸送物質、有機発光物質、電子輸送物質およびこれらの混合物からなる群から選ばれる。本発明に用いられる活性物質は二無水物およびジアミンと反応しない。

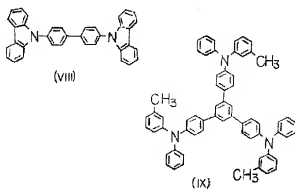
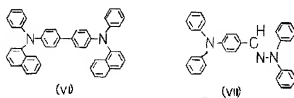
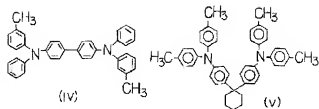
【0021】本発明の真空蒸着重合段階においては、活性物質、二無水物およびジアミンの蒸気を1:2:2ないし2:1:1のモル比で0.01ないし0.02nm/secの蒸着速度で蒸着することが好ましい。

【0022】本発明において、正孔輸送物質、通常の正孔輸送物質を単独で蒸着するか、通常の湿式工程によって製造され得るが、好ましくは、正孔輸送物質、二無水物およびジアミンを真空蒸着してポリイミド前駆体層を形成し、前記ポリイミド前駆体を熱処理して正孔輸送物質が化5のポリイミドに分散されたポリイミド薄膜を形成することによって製造される。

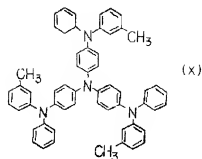
【0023】具体的な正孔輸送物質の例としては、下記化14の一般式(IV)のN、N'-ジフェニル-N、N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ジフェニル-4,4'-ジアミン、下記化14の一般式(V)のジアミン、下記化14の一般式(VI)のα-NPD、下記化14の一般式(VII)のヒドラゾン、下記化14の一般式(VIII)のC<sub>2</sub>-TPD、下記化14の一般式(IX)のTMDFAB、下記化15の一般式(X)の4,4',4"-トリス(3-メチルフェニル-フェニルアミノ)トリフェニルアミン、下記化15の一般式(XI)及び下記化15の一般式(XII)の化合物を挙げることができ、このうちTPDが好ましい。

【0024】

【化14】



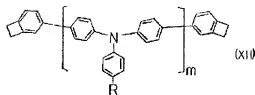
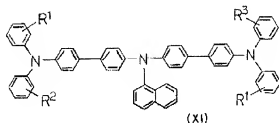
【化15】



前記化15で、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ は各々独立的にアルキルまたは芳香族置換体であり、 $m$ は1以上の整数である。特に、正孔輸送層のポリイミドマトリックスを電子親和度1.10ないし1.90 eVの二無水物を用いて製造する場合には、発光効率が大きく増加し得る。代表的な二無水物の電子親和度を下表1に示す。正孔輸送層の厚さは16ないし40 nmである。

【0025】

【表1】



二無水物	電子親和度 (eV)	ジアミン	イオン化ポテンシャル (eV)
PMDA	1.10	ODA	7.22
BTDA	1.55	PDA	6.88
BPDA	1.38	BPDA	6.80
TPDA	1.35	3FDA	6.92
6FDA	1.30	ベンゾジエン	7.01
3FDA	1.30	APB	5.85
OPDA	1.30		

本発明において、有機発光層は、通常の有機発光物質を単独で蒸着するか、通常の湿式工程によって製造されるが、好ましくは、有機発光物質、二無水物およびジアミンを真空蒸着してポリイミド前駆体層を形成し、前記ポリイミド前駆体を熱処理して有機発光物質が前記化5のポリイミドに分散されたポリイミド薄膜を形成することによって製造される。

【0026】具体的な有機発光物質としては、トリス(8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム(A1q<sub>3</sub>)、4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(4-ジメチルアミノチリル)-4H-ピラン(DCM)、1,4-ジスチリルベンゼン、アントラセン、テトラセン、ペントラセン、コロネン、ペリレン、ピレ

ン、ビス(8-キノリノラト)亜鉛(II)、9,10-ジフェニルアントラセン、トリス(4,4'-トリフルオロ-1-(2-チエニル)-1,3-ブタンジオリ)-1,10-フェナントロリンユウロビウム(III)(Eu(TTFA)3Phen)、トリス(2,4-ペンタジオリ)-1,10-フェナントロリンテルビウム(III)(Tb(ACAC)3Phen)およびトリス(4,4'-トリフルオロ-1-(2-チエニル)-1,3-ブタンジオリ)-1,10-フェナントロリンジスプロシウム(III)(Dy(TTFA)3Phen)などが挙げられる。

【0027】前記有機発光物質は、陽極上又は正孔輸送層が用いられる場合には正孔輸送層の表面上に形成さ

れる。前記有機発光層の厚さは、20ないし30nmの範囲である。有機発光層の厚さを調節することによって本発明の素子のターンオン(turn-on)電圧を調節することができる。

【0028】本発明において、電子輸送層は、通常の電子輸送物質を単独で蒸着するか、通常の湿式工程によって製造され得るが、好ましくは、電子輸送物質、二無水物およびジアミンを真空蒸着してポリイミド前駆体層を形成し、前記ポリイミド前駆体を熱処理して電子輸送物質が前記化5のポリイミドに分散されたポリイミド薄膜を形成することによって製造される。

【0029】電子輸送物質の具体的な例としては、2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(ブチル-PBD)及びオキサジアゾール誘導体(OXD)が挙げられる。電子輸送層は、有機発光層の製造時と類似な手順に従って有機発光層上に電子輸送物質を蒸着するか、ポリイミドマトリックス中に分散された電子輸送物質層をコーティングして製造し得る。

【0030】特に、電子輸送層のポリイミドマトリックスをイオン化ポテンシャル6、80ないし7、70eVのジアミンを用いて製造する場合には、発光効率が大きく増加し得る。いくつかのジアミンのイオン化ポテンシャル値を、前記表1に示す。

【0031】図1は、本発明の一態様による電気発光素子製造装置の概略図である。図中の付番1、2、3、4は、各々ロードロックチャンバー、予備洗浄チャンバー、正孔輸送層形成チャンバー、有機発光層形成チャンバー、陰極電極コーティングチャンバーを示す。前記ロードロックチャンバー1は、マグネチックバー6と、基板を導入するためのクイックアクセスドア7と、サンプル装着器(基板ホルダー)8と、ポンピングポート9とを装着している。

【0032】前記正孔輸送層形成チャンバー2は、イオン供給源10と、サンプル装着器(基板ホルダー)11と、ポンピングポート12とを装着している。前記有機発光層形成チャンバー3は、サンプル装着器(基板ホルダー)13と、マスフロー調節器14a、15a、16aを夫々介した配管14、15、16と、るつぼ17、18、19と、ポンピングポート20とを装着している。前記るつぼ17、18、19には、夫々に無水物、ジアミン、正孔輸送物質の粉末が入っている。

【0033】前記有機発光層形成チャンバー3は、拡散セル21と、サンプル装着器(基板ホルダー)22と、ポンピングポート23とを装着している。前記陰極電極コーティングチャンバー4は、電子ビーム蒸着器24と、サンプル装着器(基板ホルダー)25と、ポンピングポート26とを装着している。

【0034】前記ロードロックチャンバー1、予備洗浄チャンバー2、正孔輸送層形成チャンバー3、有機発光

層形成チャンバー4、陰極電極コーティングチャンバー5は、ゲートバルブ27、28、29、30により相互に連結されている。

【0035】本発明の電気発光素子製造方法の一態様は、図1に示した装置を使って次のように行う。まず、ポンピングポート9、12、20、23、26を通じて全体真空システムを高真空状態に維持する。ガラスITO基板をクイックアクセスドア7を通じてロードロックチャンバー1の基板ホルダー8に装着する。ポンピングポート9を通じてロードロックチャンバー1を高真空で維持した後、ゲートバルブ27を開けてマグネチックバー6を用いてITOガラス基板を予備洗浄チャンバー2の基板ホルダー11に移す。

【0036】次に、マグネチックバー6を元の位置に移し、ゲートバルブ27を閉めた後、イオン供給源16を用いて予備洗浄工程を行う。この際、イオン供給源16としては、Ar、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>などが用いられる。

【0037】予備洗浄チャンバー2での工程が終了した後、ゲートバルブ27、28を開けてマグネチックバー6を用いて基板を正孔伝達層形成チャンバー3の基板ホルダー13に移した後、マグネチックバー6を元に場所に移し、バルブを閉める。

【0038】正孔輸送層形成チャンバー3では、ポリイミドに正孔輸送物質(例えば、TPD)が分散された薄膜をITO基板に形成するために、ITO基板に二無水物、ジアミン、そして正孔輸送物質の粉末が入っているるつぼ17、18、19に熱を加えることによって特定真空下で各物質の蒸気が発生することになる。るつぼを特定温度(例えば、二無水物:160〜200℃、ジアミン:140〜180℃、正孔伝達物質:180〜300℃)に保持した後、マスフロー調節器14a、15a、16aを調節して各物質の蒸気を特定の比率で反応物質を基に蒸着してホリアミク酸薄膜を形成し、これを熱処理して正孔伝達物質を含むポリイミド薄膜を得る。

【0039】次に、拡散セル21が装着された有機発光層形成チャンバー4に基板を移した後、0.03nm(0.3オングストローム:0.3Åsec以下)の蒸着速度で正孔輸送層上に有機発光物質を蒸着する。次いで、ゲートバルブ30を開け、基板をマグネチックバー6を用いて基板ホルダー25に移し電子ビーム蒸着器24を用いて特定金属を蒸着して発光素子の陰極を作る。

【0040】ポリイミドの真空蒸着重合の際に各物質の組成比を正確に調節するために、残留気体分析器(RGA)及び厚さ測定器(表1に示されない)を用いてフィードバックプロセスを適用してマスフローバルブを正確に調節する。

【0041】前述の本発明の装置は、有機中間層の構造によって任意に変更され得る。例えば、ポリイミドマトリックスを含む有機発光層を製造する場合、有機発光層形成チャンバー4に二無水物及びジアミン用のるつぼを



各々設置し得る。

【0042】本発明の有機発光素子製造装置は、工程が簡単であり、有機層の有機溶媒による汚染を避けることができ、厚層を精密に制御することができる。

【0043】本発明においては、前述したように、有機発光物質、正孔輸送物質及び又は電子輸送物質を含む本発明の有機層は、単一層又は多層形態であり得る。例えば、ポリエーテルイミド、有機発光物質及び正孔輸送物質の配合物を陽極上にコーティングして正孔輸送、有機発光層を製造することによって、正孔輸送物質及び有機発光物質を一つの有機層に混入し得る。

【0044】また、有機発光及び電子輸送能力を共に有する有機金属化合物、例えば、トリス(8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム(Alq<sub>3</sub>)を有機発光層の製造時と類似した手順に従ってポリイミドマトリックスに分散して有機発光、電子輸送層を形成し得る。

【0045】さらに、有機発光素子の駆動の際に正孔伝達層から正孔が円滑に有機発光層に注入されるように正孔輸送層に一定量の有機発光物質を混合し得る。また、本発明の電気発光素子に電子輸送層が用いられる場合電子輸送層にも有機発光物質を加えて接触性を改善し得る。

【0046】図2は、本発明の一態様によって製造され

た電気発光素子の概略的な構造を示す。図2において、付番31は透明基板を示す。この透明基板31上には、透明電極32、ポリイミド界面接合層33、正孔輸送層34、有機発光層35、電子輸送層36、ポリイミド界面接合層37及び金属電極38が順次形成されている。前記透明電極32、金属電極38間には電源39が接続されている。なお、電力は交流または直流であり得る。

【0047】本発明の実施において、発光の特定波長を増幅するために透明基材とITO薄膜の間に、分布されたブラッグ反射機として屈折率の異なる各種のポリイミドフィルムの積層をさらに導入することによって、発光効率を増進させることができる。

【0048】本発明の分布されたブラッグ反射機は、屈折率が大きいポリイミドフィルムと小さい屈折率を有するポリイミドフィルムを交互に積層して形成されたものであり、特定の二無水物とジアミンからポリイミド前駆体層を真空蒸着重合した後、これを熱処理する過程を適切に繰返して製造される。

【0049】代表的な二無水物とジアミンから製造されるポリイミドの屈折率を、下記表2に示す。

【0050】

【表2】

ポリイミド: 二無水物+ジアミン	誘電定数	屈折率
PMDA+ODA	3.22	1.80
HTDA+4,4'-ODA	3.15	1.78
HTDA+3,3'-ODA	3.09	1.76
ODPA+4,4'-ODA	3.07	1.78
ODPA+3,3'-ODA	2.99	1.78
6FDA+4,4'-ODA	2.78	1.67
6FDA+3,3'-ODA	2.73	1.65
6FDA+6FUDM	2.39	1.54

分布されたブラッグ反射機の反射率は、次の数1によって計算される(A. Dodabalapur et al., J. Applied Phys., 80 (12), P6053 (1996) 参照)

【0051】

【数1】

$$R = \left[ \frac{\left( \frac{n'}{n} \right)^{2N} - 1}{\left( \frac{n'}{n} \right)^{2N} + 1} \right]^2$$

前記数1で、n'は屈折率が高いポリイミド層の屈折率、nは屈折率が低いポリイミド層の屈折率、Nはポリイミド層の組合せの数を示す。

【0052】例えば、屈折率が1.80であるPMDA+ODAと屈折率が1.54である6FDA+6FDAを各々誘電膜Iと誘電膜IIとして用いて交替に10回蒸着して115nm厚さの10層の誘電膜付からなる

分布されたブラッグ反射機(Distributed Bragg Reflector: DBR)を形成し、有機発光物質としてTBを用いる場合、上記数1によって計算された反射率は0.84となる。このように製造された高分子誘電膜は高反射率鏡(High Reflective Mirror)として作用し、反対側である陰極金属電極の完全鏡(Perfect Mirror)とともに平面微細空洞構造を形成して発光の特定波長を増幅させ、素子の発光効率を増加させる。

【0053】本発明の好ましい態様は次の通りである。前記正孔輸送層は、正孔伝送物質、二無水物およびジアミンの蒸気を1:2:2ないし2:1:1のモル比で0.01ないし0.02nm/secの蒸着速度の下で真空蒸着重合して製造されることを特徴とする本発明による電気発光素子の製造方法。前記有機発光層が、有機発光物質、二無水物およびジアミンの蒸気を1:2:2ないし2:1:1のモル比で0.01ないし0.02nm/secの蒸着速度の下で真空蒸着重合して製造され

ることを特徴とする本発明による電気発光素子の製造方法。本発明では、接触抵抗を減らすと同時に金属と有機層との接着を改善するために、陽極上に、または陰極をコーティングする前にポリイミド界面接合層をコーティングし得る。

【0054】また、本発明の素子をカプセルで包み得る。一般に、電気発光素子はパラフィンなどを用いた溶融工程を用いて製造完了した素子をパッケージングする方法；ポリアミク酸を溶媒に溶かしてパッケージングする溶媒工程があり；UV硬化性重合体を用いてカプセルで包んだ後、紫外線に露光させる方法などを用いてパッケージングされ得る。しかし、溶融工程の場合、有機物質が熱に敏感であるため、熱による発光素子の熱劣化を避けることができなく、溶融工程の場合、溶媒が発光物質層に浸透して発光素子の劣化を誘発する。また、UV硬化性重合体を用いる場合、有機物質の大部分が紫外線に弱い発光素子の劣化が起こる。このような問題を解決するために、本発明の有機発光素子を二無水物およびジアミンを用いて真空蒸着重合によってポリイミドのカプセルに封入して空気および水分から保護することによってその安定性を増加させ得る。

【0055】単一層および多層構造の有機中間層を有する本発明の電気発光素子において、ポリイミドは素子の安定性、電気発光効率および寿命を増加するために一つ以上の有機層に使用され得る。特に、有機中間層がポリイミド、ポリイミドの二層構造の形態である場合には素子の物理的安定性が非常に改善される。また、ポリイミドに分散される有機発光物質の量および印加電圧を調節して発光の波長を調整し得る。

【0056】本発明の有機電気発光素子は平面的なディスプレイ、パネルの形に製造することが可能である。また、すべての有機層に一つ以上のポリイミド層が用いられ、柔軟な電極が用いられる場合、柔軟な表示素子の製造も可能である。さらに、本発明は、有機電気発光素子だけでなく、太陽電池(solar cell)、FET(field effect transistor)、光ダイオードなどに活用され得る。

【0057】

【実施例】以下、本発明を下記実施例によってさらに詳細に説明する。但し、下記実施例は本発明を例示するのみであり、本発明の範囲を制限しない。

【0058】(実施例1) まず、透明基板としての透明ガラス上に、ITOをコーティングして透明陽極(透明電極)を製造した。つづいて、コーティングされた基板をエキストラント(Extrant)溶液→アセトン溶液→エタノールで各々1時間超音波洗浄した後、エタノールに保管した。次に、洗浄された基板をチャンバー内の試料装着器に装着し、三つのるつぽに各々DCM、PMDAおよびODAを約0.05gずつ入れた。

次に、チャンバー内の真空度を $1.0 \times 10^{-6}$ トル

(torr)にした後、各々のるつぽを加熱しはじめた。この際、PMDAは $80^{\circ}\text{C}$ 、ODAは $160^{\circ}\text{C}$ 、DCMは $220$ ないし $230^{\circ}\text{C}$ に加熱した。石英発振器を用いた厚さモニター(STM 100 MF)で各々の蒸発速度が $0.01$ ないし $0.02 \text{ nm/sec}$ に一定であるが確認した。

【0059】次に、PMOA、ODAおよびDCMの蒸発速度が $0.01$ ないし $0.02 \text{ nm/sec}$ に安定化され、るつぽの温度変化が $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 以下となったとき、試料装着器側のシャッターを開けて蒸着を始め、総厚さが $30$ ないし $32 \text{ nm}$ となるまで蒸着を続けた。

【0060】次に、有機発光層が蒸着されたITOガラス基板を真空オーブンで1分当り $2^{\circ}\text{C}$ ずつ $170^{\circ}\text{C}$ まで昇温して $170^{\circ}\text{C}$ で40分間熱処理した。つづいて、熱処理されたガラス基板をさらに金属蒸着チャンバーの試料装着器に移送して $2 \times 10^{-6}$ トルの圧力の下でアルミニウムを厚さ $300 \text{ nm}$ となるように蒸着した。

【0061】図3は、DCM、PMDA-ODA層のUV可視光線吸収スペクトルを示す特性図である(但し、(a):熱処理前、(b):熱処理後)。図3において、曲線(a)、(b)は、それぞれ $478.3 \text{ nm}$ ( $2.16 \text{ eV}$ )、 $492.4 \text{ nm}$ ( $2.55 \text{ eV}$ )の $\lambda_{\text{max}}$ 値を有する。このような $\lambda_{\text{max}}$ の差は熱処理による密度の増加に伴って、DCM分子間の距離が少なくなること起因する。

【0062】(実施例2) まず、透明ガラス上にITOをコーティングして透明陽極を製造した。つづいて、コーティングされた基板をエキストラント溶液→アセトン溶液→エタノールで各々1時間超音波洗浄した後、エタノールに保管した。次に、洗浄された基板をチャンバー内の試料装着器に装着し、三つのるつぽに各々TPD、DCM及びPMDAを約0.05gずつ入れた。チャンバー内の真空度を $1.0 \times 10^{-6}$ トル(torr)にした後、各々のるつぽを加熱しはじめた。この際、PMDAは $180^{\circ}\text{C}$ 、ODAは $160^{\circ}\text{C}$ 、TPDは $220^{\circ}\text{C}$ に加熱した。石英発振器を用いた厚さモニター(STM 100 MF)で各々の蒸発速度が $0.01$ ないし $0.02 \text{ nm/sec}$ の範囲に調節した。

【0063】PMDA、ODAおよびDCMの蒸発速度が $0.01$ ないし $0.02 \text{ nm/sec}$ に安定化され、るつぽの温度変化が $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 以下となったとき、試料装着器側のシャッターを開けて蒸着を始め、総厚さが $30$ ないし $32 \text{ nm}$ となるまで蒸着を続けた。

【0064】この有機層が蒸着されたITOガラス基板を真空オーブンで1分当り $2^{\circ}\text{C}$ ずつ $200^{\circ}\text{C}$ まで昇温して $200^{\circ}\text{C}$ で1時間熱処理した。次に、上記の熱処理された基板をさらに有機発光層蒸着チャンバーの試料装着器に移送し、Alq<sub>3</sub>を $30 \text{ nm}$ の厚さに蒸着し、さらに、アルミニウムを厚さ $350 \text{ nm}$ となるように蒸着した。製造された素子のターンオン電圧は、下記表3に示

す通りである。

【0065】

【表3】

	PMDA: ODA: TPD	HTL (Å)	ELL (Å)	発光層	ターンオン 電圧
実施例2	2:2:1	347	300	○	8.7
実施例3	1:1:1	347	300	○	8.6
実施例4	1:1:2	347	300	○	10.4
実施例5	2:2:1	250	300	○	6.6
実施例6	1:1:1	250	200	○	5.8
実施例7	1:1:2	250	200	○	5.7
実施例8	2:2:1	250	300	○	8.17
実施例9	1:1:1	250	300	○	7.08
実施例10	1:1:2	250	300	△	6.54
比較例1	2:2:1	525	300	x	8.9
比較例2	1:1:1	525	300	x	10.2
比較例3	1:1:2	525	300	x	11.5
比較例4	2:2:1	450	300	x	7.66
比較例5	1:1:1	450	200	x	5.64
比較例6	1:1:2	450	200	x	6.28

(実施例3～10)製造条件を上記表3に示すように変化させることを除いては、実施例2の手順を繰り返した。製造された素子のターンオン電圧は、上記表3に示す。実施例7で製造した素子は、12 lm Wという高い発光効率を示した。

【0066】(比較例1～6)製造条件を上記表3に示すように変化させることを除いては、実施例2の手順を繰り返した。製造された素子のターンオン電圧は、上記表3に示す通りである。(実施例11)

実施例1で製造した素子をサンプルホルダーに装着し、二無水物とジアミンを蒸着(温度: PMDA: 185℃、ODA: 155℃)して素子をカプセルで包んだ。

【0067】(実施例12)まず、透明ガラス上にITOをコーティングして透明陽極を製造した。つづいて、基板を試料装置に装着し、三つのるつばに各OPDA、ODAおよびTPDを約0.01gずつ入れ、 $2 \times 10^{-6}$ トルの圧力、PMDAは180℃、ODAは160℃、TPDは220℃の条件の下で陽極上にポリアミド酸層を形成し、このポリアミド酸層を180℃で1時間熱処理して180nm厚さの正孔輸送層を形成した。ひきつづき、Alq<sub>3</sub>を20nmの厚さに蒸着した後、アルミニウムを厚さ350nmとなるように蒸着した。製造された素子のターンオン電圧は5Vであり、9Vでの発光効率は13 lm Wであった。

【0068】(実施例13)正孔輸送層の厚さを15nmとすることを除いては、実施例12の手順を繰り返した。製造された素子のターンオン電圧は4Vであり、8Vでの発光効率は13 lm Wであった。

【0069】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によって製造された電気発光素子は高い発光効率を有する。また、本発明によるポリイミド層は密度が高く、厚さが均一である。したがって、本発明の方法によって製造された有機層は有機電気発光素子の外にも有機半導体素子である太陽電池、FET素子、有機薄膜センサーなどに応用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一態様による電気発光素子製造装置の概略的な構造を示す。

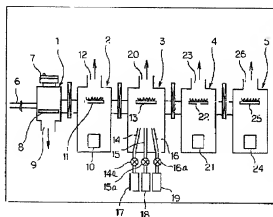
【図2】本発明の一態様によって製造された電気発光素子の概略的な構造を示す。

【図3】DCM PMDA-ODA層のUV可視光線吸収スペクトルの特性図を示す。

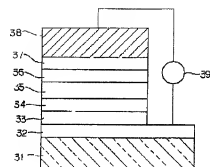
【図4】ITO層表面のAtomic Force microscopyスペクトル写真を示す。

【図5】本発明の実施例2で製造した正孔伝達層表面のAtomic Force microscopyスペクトル写真を示す。

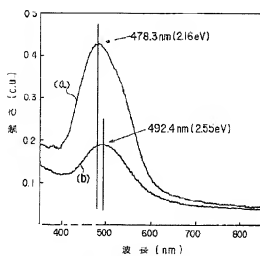
【図1】



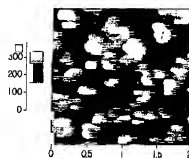
【図2】



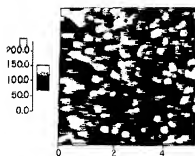
【図3】



【図4】



【図5】



## フロントページの続き

(31)優先権主張番号 1998-7040

(32)優先日 1998年3月4日

(33)優先権主張国 韓国 (KR)

(31)優先権主張番号 1998-23644

(32)優先日 1998年6月23日

(33)優先権主張国 韓国 (KR)

(31)優先権主張番号 1998-38469

(32)優先日 1998年9月17日

(33)優先権主張国 韓国 (KR)

(72)発明者 崔 東権

大韓民国、ソウル 特別市13-240松坡区新  
川洞ジャンミアパート2棟801号